



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C22B 7/02, 13/02, 19/04 C22B 19/34, 1/24		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/19213 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. September 1993 (30.09.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00747 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. März 1993 (26.03.93)		(74) Anwalt: BLUMBACH WESER BERGEN KRAMER ZWIRNER HOFFMANN; Radekestraße 43, D-8000 München 60 (DE).	
(30) Prioritätsdaten: P 42 09 891.2 26. März 1992 (26.03.92) DE		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BADISCHE STAHLWERKE AG [DE/DE]; Postfach 1160, Weststraße 31, D-7640 Kehl (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : DISCHER, Heinz-Peter [DE/DE]; Bergblickstraße 13, D-7600 Offenburg (DE). GREINACHER, Ekkehard [DE/DE]; Kirchröderstraße 22, D-3000 Hannover 61 (DE). BANSKI, Hans [DE/DE]; Auf der Schanz 61, D-8500 Nürnberg 60 (DE).			
<p>(54) Title: PROCESS AND PLANT FOR REMOVING LEAD AND ZINC FROM METALLURGICAL-WORKS DUST</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUM ENTFERNEN VON BLEI UND ZINK AUS HÜTTENWERKSTAUB</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The metallurgical-works dust is taken to a first furnace atmosphere, preferably at 1000 to 1100 °C. The dust pellet is kept with continuous agitation therein until especially chlorine, alkaline and lead compounds have virtually totally evaporated from the dust. Experience shows that this takes an hour. A stream of flushing gas is fed into the furnace atmosphere so that the lead-chlorine-alkaline vapour is taken from the rotary tube furnace to a condensation and filtering installation. Reducing agents, especially carbon, are then added to the metallurgical-works dust, which is taken to another hot furnace atmosphere, especially at 1150 to 1350 °C and continuously agitated therein. This reduces the zinc oxide in the dust, while the dust remains in the furnace until substantially all of the zinc has evaporated as metallic zinc vapour from the dust into the oxygen-containing furnace atmosphere and the metallic zinc has been converted into zinc oxide. Experience has shown that this takes up to two hours. Here, too, a stream of flushing gas is fed into the furnace atmosphere and takes the zinc oxide out of the furnace and the flushing gas with the zinc oxide is cooled and filtered.</p>			

(57) Zusammenfassung Der Hüttenwerksstaub wird einer, vorzugsweise 1000 bis 1100 °C heißen, ersten Ofenatmosphäre zugeführt. Unter kontinuierlichem Umwälzen des Staubpellets verweilt dieser dort bis sich insbesondere Chlor-, Alkali- und Blei-Verbindungen nahezu vollständig aus dem Staub verflüchtigt haben. Dies dauert erfahrungsgemäß eine Stunde. Dabei wird ein Spülgasstrom der Ofenatmosphäre zugeführt, wodurch der im Drehrohrofen entstehende Blei-Chlor-Alkali-Dampf aus diesem zu einer Kondensations- und Filtervorrichtung geleitet wird. In den Hüttenwerksstaub wird dann Reduktionsmittel, insbesondere Kohle, eingebracht und dieser einer weiteren, insbesondere 1150 bis 1350 °C heißen, Ofenatmosphäre zugeführt und dort kontinuierlich umgewälzt. Dadurch wird das in dem Staub enthaltene Zinkoxid reduziert, wobei der Staub in dem Ofen solange verweilt, bis sich im wesentlichen vollständig Zink als Zinkmetalldampf aus dem Staub in die sauerstoffhaltige Ofenatmosphäre verflüchtigt hat und dort das Zinkmetall zu Zinkoxid umgesetzt hat. Dies dauert erfahrungsgemäß bis zu zwei Stunden. Dabei wird wiederum ein Spülgasstrom der Ofenatmosphäre zugeführt, der das Zinkoxid aus dem Ofen trägt, wo das Spülgas mit dem Zinkoxid abgekühlt und gefiltert wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereiniges Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

5

**VERFAHREN UND ANLAGE ZUM ENTFERNEN VON
BLEI UND ZINK AUS HÜTTENWERKSSTAUB**

Die Erfinung betrifft ein Verfahren der im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 angegebenen Art. Außerdem bezieht sie sich 10 auf eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 17.

Bei der Eisen- und Stahlherstellung fallen, z.B. in Elektrofiltern zur Entstaubung der Abgase aus Konvertern oder in 15 Elektroöfen, feinkörnige Stäube an, die hauptsächlich aus Eisen bestehen, jedoch auch Zink, Blei und Alkalien enthalten. Problematisch ist die Entsorgung derartiger Stäube.

20 Die an sich naheliegenste Art der Entsorgung, nämlich die Deponierung dieser Reststoffe, wird aus Gründen des Umweltschutzes, aber auch wegen der ständig steigenden Kosten und der schnell schrumpfenden Kapazitäten der Sonderabfalldeponien immer schwieriger. Zudem gehen bei der Deponierung beträchtliche Mengen von Eisen, Zink und Blei ungenutzt verloren.

Diese Situation zwang die betroffenen Firmenkreise, eine 30 wirtschaftliche Aufbereitung der Stäube zu entwickeln. Auf der einen Seite sind hydrometallurgische Verfahren zur Aufbereitung der Stäube, wie alkalische Laugung, bekannt. Derartige Verfahren bringen aber aufgrund des großen Wassereinsatzes Abwasserprobleme mit sich und erreichen nur geringe Raum-/Zeitausbeuten. Auf der anderen Seite sind pyrometallurgische Verfahren bekannt. Bei diesen Verfahren werden 35 NE-Metalle, in der Hauptsache Zink und Blei, und damit

zwangsläufig auch Chloride und Alkali angereichert. Mehrere derartige Verfahren, z. B. das Plasma-Verfahren, ermöglichen mit der Anreicherung durch NE-Metalle eine direkte Gewinnung von Zink- und Blei-Metall. Dabei fällt aber in beträchtlichem 5 Umfang Chlorid-Kräuze an, die sehr schwierig zu entsorgen ist.

Am geläufigsten für die Aufarbeitung der Stäube ist derzeit eine Kombination des Wälzverfahrens und des Imperial-Smelting-Verfahrens.

Bei dem bekannten Wälzverfahren wird in einen schwach geneigten, langsam rotierenden Drehrohrofen ein Gemisch aus Sand, Koks und Hüttenwerksstaub von einer Seite kontinuierlich 15 eingebracht. Von der anderen Seite wird kontrolliert heiße Luft zugeführt. Im Drehrohrofen treten bei ca. 1250°C aus dem Gemisch Dämpfe aus, welche in der Ofenatmosphäre oxidieren, um unter anderem Zink- und Bleioxide zu bilden. Diese Oxid-Dämpfe werden einer Kühlvorrichtung zugeführt, 20 dort abgekühlt und anschließend zu einem elektrischen Abscheider geleitet, wo das Zink und Blei enthaltende Wälzoxid abgeschieden wird.

Vorzugsweise wird anschließend das Wälzoxid brikettiert und 25 dann zusammen mit einem Reduktionsmittel, insbesondere Koks, dem bekannten Imperial-Smelting-Verfahren unterzogen. In einem Schachtofen, in dem sich dann Wälzoxid und Koks befinden, werden sowohl Zinkdampf als auch Rohblei gewonnen und Schlacke erzeugt. Der Zinkdampf wird aus dem Schachtofen zu 30 einem Kondensator geleitet, wo er auf einen intensiven Schauer von Bleitropfen trifft und dort kondensiert. Die dadurch entstehende Blei-Zink-Lösung wird dabei laufend in ein Kühlsystem gepumpt und dort abgekühlt; das bei der Abkühlung unter die Sättigungsgrenze auf der Bleioberfläche angesammelte 35 Rohzink wird abgezweigt und der Rest, also im wesentlichen das Blei, wieder dem Sprühkondensator zugeführt.

Mit dem Wälzverfahren können zwar große Durchsätze erreicht werden und in dem sich anschließendem Imperial-Smelting-Verfahren Zink und Blei aus dem Hüttenwerksstaub wiedergewonnen werden, jedoch sind die für das jeweilige Verfahren notwendigen Anlagen sehr kostenintensiv. Sie müssen, um wirtschaftlich arbeiten zu können, immer voll ausgefahren werden. Dabei fallen erhebliche Transportkosten an, um die Hüttenwerksstäube aus den einzelnen Stahlwerken in die Wälzanlage zu bringen und anschließend das Wälzoxid in die zentrale Imperial-Smelting-Anlagen. Der Transport wird noch erschwert durch Dioxin- und Furangehalte, die möglicherweise in dem aufzuarbeitendem Material vorhanden sind.

Als von Nachteil erweist sich, daß das in den Hüttenwerksstäuben enthaltene Chlorid und Alkali im Wälzverfahren angereichert wird, so daß die Weiterverarbeitung des Wälzoxids auf die nach dem Imperial-Smelting-Verfahren arbeitenden Zink-Hütten beschränkt ist. Dieser Prozeß ist aber hinsichtlich der Wiedergewinnung des Zinks sehr aufwendig, da lediglich 10 bis 20 Vol-% Wälzoxid bei 80 bis 90 Vol-% Eisenerz verarbeitbar sind.

Als aufwendig erweist sich auch, daß beim Wälzverfahren für die Bildung geeigneter Schlacken mit Zuschlägen von ca. 20 bis 25%, bezogen auf den Hüttenwerksstaub, gearbeitet werden muß. Dabei ist die anfallende Schlacke, also der Wälzaustrag, nicht immer als Baustoff geeignet bzw. zugelassen, so daß dieser wiederum deponiert werden muß.

30

Nachteilig ist weiterhin der für das Aufarbeitungsverfahren erforderliche Energieaufwand, insbesondere weil große Massen in Form der mit feuerfestem Material ausgekleideten Drehrohre gelagert und bewegt werden müssen. Die möglicherweise anfallenden Reparaturen an der Mechanik der Drehrohre und den Feuerfestauskleidungen sind sehr aufwendig. Beispielsweise müssen bei Beschädigung der feuerfesten Auskleidungen diese

durch Zerlegen des Drehrohrs ausgetauscht werden und als Sonderabfall auf Sonderabfalldeponien entsorgt werden.

Durch die DE-37 05 757-A1 ist ein Verfahren zum Entfernen von 5 Bleioxid, das als lösliche Verunreinigung von Zinkoxid in wiedergewonnenem Abfallstaub vorliegt, bekannt geworden, bei dem in einer ersten Stufe der Abfallstaub in einer oxidierenden Atmosphäre auf eine Temperatur erhitzt wird, die ausreicht, um Bleioxiddämpfe zu bilden, die Bleioxiddämpfe von 10 der flüssigen oder gesinterten, Zinkoxid enthaltenden Masse abgetrennt und verfestigt werden und das erstarrte Bleioxid wiedergewonnen wird. Die oxidierte, mit Zinkoxid beladene Restmasse wird in reduzierender Atmosphäre auf eine Temperatur erhitzt, die ausreicht um das Zinkoxid unter Bildung von 15 Zinkdämpfen zu reduzieren. Die Zinkdämpfe werden von der reduzierten Restmasse abgetrennt und die erstarrten Zinkdämpfe werden gefiltert.

Das Erhitzen des zu behandelnden Materials erfolgt in den 20 beiden Stufen direkt. Die Dämpfe des Bleioxids werden in der ersten Stufe aus der Oxidationskammer mit dem Brenngas abgezogen, die Zinkdämpfe werden zusammen mit den Abgasen aus der Reduktionskammer ausgetragen. Die Erhitzung des vorzugsweise pelletisierten Abfallstaubes wird in der ersten Stufe bei einer Temperatur ausgeführt, die oberhalb der Verdampfungstemperatur von Bleioxid, d.h. oberhalb von 1475° C liegt. Die Erhitzung der oxidierten Restmasse in der reduzierenden Atmosphäre wird vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 980° C durchgeführt und soll nicht höher als 1093° C liegen.

30

Für die Entfernung von Blei werden bei dem in der genannten Offenlegungsschrift beschriebenen Verfahren hohe Temperaturen als notwendig angesehen - als bevorzugter Bereich werden 1482° C bis 1538° C genannt - so daß für das bekannte Verfahren ein verhältnismäßig hoher Aufwand an Energie und Ofenwerkstoffen erforderlich ist. Durch die direkte Aufheizung des zu behandelnden Materials und die Verwendung der Abgas-

ströme des Brennmaterials für den Austrag der Schadstoffe aus den Öfen ist wegen der großen Abgasmenge bei vertretbarem Energieaufwand auch keine schnelle Abkühlung d.h. ein Abschrecken der Ofenabgase möglich, so daß es zu Dioxin Rekombinationen kommen kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 angegebenen Art zu schaffen, bei der unter Vermeidung der genannten Nachteile 10 eine einfache, kostengünstige und im wesentlichen vollständige Wiedergewinnung, also ein Recycling, von Zink, Blei und Eisen aus den diese Metalle enthaltenden Hüttenwerksstäuben möglich ist. Der Energieaufwand und der Materialverschleiß sollen reduziert werden.

15

Ferner soll die Abgasmenge des Prozeßgases gering gehalten werden können, so daß durch Abschrecken des Gases eine Dioxin Rekombination vermeidbar ist. Schließlich soll eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verfügbar 20 gemacht werden.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die im Patentanspruch 1 angegebenen Verfahrensschritte gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben, desgleichen eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß das zu entfernende Element Blei im Hüttenstaub hauptsächlich in Form 30 von Alkali-Chlorid-Komplexen vorliegt, die bei niedrigen Temperaturen (850° C) verdampfen und abgetrennt werden können. Damit ist abweichend vom genannten Stand der Technik eine energiesparende, für die Apparatur weniger belastende Bleiabtrennung bei niedrigen Temperaturen möglich. Der bevorzugte 35 Temperaturbereich liegt zwischen 900° C und 1100° C, also deutlich unter der im Stand der Technik angegebenen Mindesttemperatur von 1482° C.

Bei dem Verfahren nach der Erfindung erfolgt die Aufarbeitung in folgenden Verfahrensschritten:

5 Zunächst wird der Hüttenwerksstaub in einer, vorzugsweise 1000 bis 1100°C heißen Ofenatmosphäre eines (zweiten) Ofens zur Bleiabtrennung thermisch behandelt. Unter kontinuierlichem Umwälzen des Staubs bzw. der Staub-Pellets verweilt dieser dort bis sich die Bleichlorid- und Bleialkali-Komplexe 10 nahezu vollständig aus dem Staub verflüchtigt haben. Dies dauert erfahrungsgemäß etwa eine Dreiviertelstunde. Dabei wird kontinuierlich oder intermittierend ein Spülgasstrom durch den Ofen geleitet, wodurch der im Ofen abgeschiedene Blei-chlorid- und Blei-Alkali-Dampf aus diesem zu einer Ab- 15 kühl- und Filtervorrichtung ausgetragen wird.

Das so behandelte zinkhaltige Restmaterial wird dann vermischt mit einem festen, feinkörnigen Reduktionsmittel, insbesondere Kohle, in einer weiteren, insbesondere 1150° C bis 20 1350°C heißen Ofenatmosphäre eines (dritten) Ofens zur Zinkabtrennung thermisch behandelt und dort kontinuierlich umgewälzt. Dadurch wird das in dem Hüttenstaub enthaltene Zinkoxid reduziert. Der Staub verweilt so lange in dem Drehrohrofen bis sich Zink als Zinkmetalldampf nahezu vollständig aus 25 dem Staub in die sauerstoffhaltige Ofenatmosphäre in der das Zinkmetall zu Zinkoxid oxidiert, verflüchtigt hat. Dies dauert erfahrungsgemäß eine halbe Stunde bis zwei Stunden. Dabei wird wiederum kontinuierlich oder intermittierend ein Spülgasstrom durch den Ofen geleitet, wodurch das Zinkoxid aus 30 dem Ofen ausgetragen wird. Das mit dem Zinkoxid beladene Spülgas wird abgekühlt und gefiltert.

In dem ersten Verfahrensschritt werden also zunächst diejenigen Elemente, die sich auf eine spätere Verwendung des 35 Staubs als Recyclingprodukt nachteilig auswirken, zusammen mit Blei aus dem Staub entfernt; dabei handelt es sich im wesentlichen um Chloride und chloridische Komplexe des Bleis

und Alkalimetalle d.h., im wesentlichen um $PbCl_2$, KPb_2Cl_5 und $NaCl$, KCl . Diese Chlor-Alkali-Blei-Faktion kann in bekannter Weise hydrometallurgisch zu Bleisulfat aufgearbeitet und es können die übrigen Schwermetalle als Sulfide ausgefällt werden. Die restliche klare Alkali-Chlorid-Lauge, die dann im wesentlichen Kalium enthält, kann in der Landwirtschaft als Dünger oder zur Aufstockung des Kaliumwertes bei der Aufarbeitung von Aluminiumabdecksalzen eingesetzt werden.

10 Der von der chloridischen Fraktion weitgehend befreite Hüttenwerksstaub enthält im wesentlichen noch die Wertstoffe Eisen und dessen Verbindungen sowie Zinkoxid. Im zweiten Verfahrensschritt werden diese Wertstoffe weitgehend voneinander getrennt. Die dabei gewonnene Zink-Faktion weist dann nur 15 noch solche Eisen-, Chlor-, Alkali- und Bleiwerte auf, die den üblichen Erzabbränden entsprechen. Dieses Produkt kann in Zinkhütten und bei Herstellern von Zinkverbindungen in unterschiedliche Verfahren eingebbracht werden und ist nicht nur auf den Einsatz in Zinkhütten angewiesen, die das Imperial- 20 Smelting-Verfahren anwenden. Auch bei einer Weiterverarbeitung der Zink-Faktion in der Zink-Elektrolyse werden aufgrund des geringen Resteisengehalts in der Zink-Faktion Eisenverbindungen, wie Jarosit, vermieden, die auf Sonderdeponien abgelagert werden müßten.

25

Die aus den aufgearbeiteten Stäube gewonnene Eisen-Faktion kann direkt dem Stahlwerksprozeß zugeführt werden.

Zweckmäßig ist es aber auch, den Hüttenwerksstaub, bevor er 30 dem zweiten Ofen zur Bleiabtrennung zugeführt wird, in einer bis zu $600^{\circ}C$ heißen Ofenatmosphäre eines ersten Ofens vorzuwärmen und zu trocknen. Dadurch werden hohe Temperaturschwankungen mit dem Einbringen des Hüttenwerkstaubs in die Ofenatmosphäre des zweiten Ofens vermieden. Des Weiteren wird in dem 35 Hüttenwerksstaub möglicherweise enthaltene Feuchtigkeit entzogen und der Staub somit getrocknet. Eine negative Beein-

flussung in den dann folgenden Verfahrensschritten durch Was-
serdampf wird dadurch ausgeschlossen.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht auch
5 darin, daß die Öfen, in denen die Hüttenwerksstäube aufbe-
reitet werden, indirekt beheizt werden. Zum einen ist dadurch
eine mehrfache Wärmeausnutzung und eine einfache Wärmerückge-
winnung möglich. Zum anderen wird die Verunreinigung der im
10 Ofen verdampfenden Produkte durch zusätzlichen Staub der
Heizgase gering gehalten und die Gasmenge des Spülgases nicht
mit einer zusätzlichen Gasmenge des Heizgases belastet. Es
wird dann für den Austrag der Bleiverbindungen jeweils nur
ein geringer steuerbarer Trägergasstrom eines Spülgases benö-
tigt, der nach Mengenfluß, aber auch hinsichtlich seiner Ei-
15 genschaften, wie Oxidation und Reduktion optimiert werden
kann.

Da die Gasmenge des Spülgases bei Anwendung der indirekten
Beheizung gering gehalten werden kann, ist auch mit geringem
20 Energieaufwand ein plötzliches Abkühlen des heißen Spülgas-
stromes nach dem Verlassen der Öfen möglich, wodurch die Ge-
fahr einer Dioxin-Rekombination vermieden wird.

Die Öfen werden vorzugsweise als Drehrohröfen ausgebildet,
25 wobei das indirekt beheizte Drehrohr des ersten Ofens für die
Vorwärmung und Trocknung des Einsatzmaterials vorzugsweise
aus Metall, insbesondere hitzebeständiger Stahllegierung be-
steht, während die indirekt beheizten Drehrohre des zweiten
30 und dritten Drehrohrofens zur Blei- und Zink-Abtrennung wegen
der höheren Temperaturen vorzugsweise aus Oxidkeramik beste-
hen. Die keramische Wand des Drehrohrs soll hierbei möglichst
dünn ausgebildet sein, um den Wärmedurchgangswiderstand ge-
ring zu halten und unzulässig hohe Temperaturgradienten aus-
zuschließen. Als besonders vorteilhaft haben sich hier plas-
35 magespritzte Keramikrohre erwiesen. Da bei dem erfindungsge-
mäßen Verfahren in der Stufe der Bleiabtrennung bei Tempe-
raturen unterhalb 1300° C gearbeitet wird, besteht im Gegen-

satz zu dem einleitend beschriebenen bekannten Verfahren nicht die Gefahr, daß klebrige und flüssige Phasen des Einsatzmaterials entstehen, die in die poröse Ofenwand eindringen und diese zerstören könnten.

5

Die indirekt beheizte Wand der Keramikrohre ist die heißeste Fläche im Prozessraum. Die durch den Prozessraum hindurchgeleiteten Spülgasströme sorgen für eine Abschreckung unmittelbar nach der heißesten Zone, so daß die gefürchtete Ausbildung von Ringen aus Kondensaten und Sublimaten vermieden und die Kosten für Wartungsarbeiten verringert werden können.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen bilden den Gegenstand der Unteransprüche bzw. werden nachstehend zusammen mit der 15 Beschreibung der bevorzugten Ausführung der Erfindung anhand der Figuren näher dargestellt. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der einzelnen Verfahrensschritte eines Ausführungsbeispiels der Erfindung
20 und

Fig. 2 eine schematische Darstellung der Gasströme und des Materialflusses des Ausführungsbeispiels.

25 In Fig. 1 sind schematisch drei Verfahrensabschnitte dargestellt.

Der aus einem Elektroofen anfallende, unter anderem Zink und Blei enthaltende Hüttenwerksstaub wird zunächst in bekannter 30 Weise pelletiert, d.h. der feinkörnige Staub wird stückig gemacht.

Dieser zu Pellets 10 aufbereitete Hüttenwerksstaub wird dann in einen Drehrohrofen 11 gegeben und dort bis zu 600°C indirekt aufgeheizt. Dabei werden die Pellets 10 durch kontinuierliches Drehen des Drehrohrs des Drehrohrofens 11 laufend umgewälzt. Die in den Pellets 10 enthaltene Feuchtigkeit, die

insbesondere durch das Pelletieren eingebracht wurde, dampft dabei nahezu vollständig aus, jedoch ohne die Form der Pellets 10 zu zerstören. Der Dampf wird durch einen Heißluftstrom aus dem ersten Drehrohr verdrängt, wobei hierzu anhand 5 von Fig. 2 noch näher eingegangen wird.

Das Drehrohr des Drehrohrofens 11 kann aus Metall, insbesondere hitzebeständiger Stahllegierung, bestehen, da der Drehrohrofen 11 lediglich bis zu 600°C aufgeheizt wird und somit 10 eine Verzunderung des Drehrohrs, die etwa bei 900°C beginnen würde, ausgeschlossen ist.

Die vorgewärmten aus dem Drehrohrofen 11 kommenden Pellets 12 werden nun einem zweiten Drehrohrofen 13 zugeführt und dort 15 auf 900° C bis 1100° C, vorzugsweise auf 1000° C bis 1100°C indirekt aufgeheizt. In dem zweiten Drehrohrofen 13 ist das Drehrohr aus Keramik gebildet. Ein Keramikdrehrohr weist im Vergleich zu einem mit einer feuerfesten, schamottartigen Auskleidung versehenen herkömmlichen Drehrohr, ein wesentlich 20 geringeres Gewicht auf und ist somit leichter zu handhaben. Weiterhin ist Keramik auch temperaturschock- und temperaturwechselbeständiger; derartige Drehrohre sind auch gegen Säuren und aggressive Medien, wie Halogenide (z.B. Chlor), korrosionsbeständig.

25

Unter kontinuierlichem Drehen des Drehrohrs verbleiben die Pellets 12 ungefähr eine Stunde im zweiten Drehrohrofen 13. Dort dampfen insbesondere Blei-Chlor-, Blei-Alkali- und andere Alkali und Chlorverbindung aus. Es werden also vor allem 30 diejenigen Elemente und Verbindungen entfernt, die sich bei den späteren Recyclingprodukten (Zink und Blei) nachteilig auswirken würden.

Der in dem zweiten Drehrohrofen 13 entstehende, die Bleikomponenten enthaltende Dampf 14 wird von einem Heißluftstrom erfaßt, der durch einen Gaseinlaß auf der einen Stirnseite des Drehrohrs zugeführt wird, an der auch die heißen Pellets

12 in den Drehrohrofen 13 eingebracht werden. Die Spülgasströme verhindern auch, daß beladene Gase, die die eigentliche, heiße Behandlungszone verlassen, kältere Wandungen berühren können. An diesen Wandflächen bestünde die Gefahr der 5 Kondensation und Sublimation von Verbindungen und damit die Gefahr von Verstopfungen. Die aus dem Drehrohrofen 13 austretende Heißluft mit dem die Bleikomponente enthaltenden Dampf 14 wird durch einen Gasauslaß an der anderen Stirnseite des Drehrohrs einer hier nicht dargestellten Kühl- und dann einer 10 Filtervorrichtung zugeführt, wobei die dort abgeschiedene Fraktion dann in bekannter Weise weiterverarbeitet wird.

Die so aufbereiteten Pellets 15, die nun im wesentlichen aus Eisen und Zink bestehen, werden zusammen mit Kohle 16 einem 15 dritten, ebenfalls indirekt beheizten Drehrohrofen 17 zugeführt, dort unter kontinuierlichem Drehen des ebenfalls keramischen Drehrohrs umgewälzt, auf 1100° C bis 1400° C, vorzugsweise auf 1150° C bis 1350° C aufgeheizt und mit körniger oder staubförmiger Kohle 16 durchmischt. Dabei wird das in 20 den aufbereiteten Pellets 15 enthaltene Zinkoxid zunächst reduziert und dampft als Zinkmetalldampf aus den Pellets 15 in die darüberliegende sauerstoffhaltige Ofenatmosphäre. Hier wird das aus der Kohle 16 aufsteigende Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und das Zinkmetall zu Zinkoxid oxidiert. Ein Heißluftstrom, der durch einen Gaseinlaß auf der einen Stirnseite 25 des Drehrohrofens 17, an der auch die Pellets 15 eingebracht werden, in den Drehrohrofen 17 einströmt, trägt die Zink-Fraktion 18 über einen Gasauslaß an der anderen Stirnseite des Drehrohrofens 17 zum raschen Abkühlen in eine hier nicht 30 dargestellten Kühl- und dann in eine Filtervorrichtung. Die in der Filtervorrichtung abgeschiedene Zink-Fraktion 18 wird dann in bekannter Weise weiterverarbeitet.

Die derart abgeschiedene Zink-Fraktion 18 enthält nur geringe 35 Eisen-Gehalte. Somit entfällt das Entsorgungsproblem hinsichtlich Jarosit/Goethit bei einer möglicherweise weiteren Aufbereitung der Zink-Fraktion 18 durch Elektrolyse.

In den dritten Drehrohrofen 17 wird Kohle 16 mindestens in der Menge eingebracht, die notwendig ist zur Reduktion von Zinkoxid, zweckmäßiger Weise jedoch in der Menge, die notwendig ist zur Reduktion auch von in den Staubpellets 15 enthaltenem Ferrioxid (Fe_2O_3).

Durch die thermische Behandlung in dem zweiten und dritten Drehrohrofen 13 und 17 werden möglicherweise in den Staubpellets 12 und 15 vorhandene und aus diesen austretende Dioxine und Furane bis unter die Nachweisgrenze zersetzt. Durch die rasche Abkühlung der Abgase, sowohl des die Bleikomponente enthaltenden Dampfs 14 als auch der Zink-Fraktion 18, wird eine Rekombination der Dioxine und Furane verhindert.

15

Im Drehrohrofen 17 werden, wie oben bereits erwähnt, höhere Eisenoxide reduziert, so daß die entstehende Eisen-Fraktion 19 einfach in Stahlwerksprozesse einbringbar ist.

20 Fig. 2 zeigt ebenfalls in schematischer Darstellung die Gasströme und Materialflüsse.

Alle drei Drehrohröfen 11, 13 und 17 sind, wie oben erwähnt, indirekt beheizt. Dadurch ist eine mehrfache Wärmeausnutzung 25 und eine einfache Wärmerückgewinnung möglich, wie dies im folgenden noch verdeutlicht wird.

Um diese Wärmeausnutzung und -rückgewinnung zu erreichen, wird einem Wärmetauscher einer Luftherwärmungsvorrichtung 20 30 Frischluft 21 und Abluft 22 aus der indirekten Beheizung des ersten Drehrohrofens 11 zugeführt. Die aus dem ersten Drehrohrofen 11 kommende Abluft 22 hat dabei eine Temperatur von ungefähr 660 bis 700°C und wird durch den Wärmetauscher auf 200 bis 400°C abgekühlt, wohingegen die Frischluft durch den 35 Wärmetauscher der Vorheizvorrichtung 20 auf 400 bis 600°C aufgeheizt wird.

Die derart erwärmte Heißluft 23 wird als Prozeß- bzw. Spülgas jedem der drei Drehrohröfen 11, 13 und 17 zugeführt. Weiterhin wird die Heißluft 23 zusammen mit Erdgas 24 in die Heizungskammern des zweiten und dritten Drehrohrofens 13 und 17 5 gesteuert eingeleitet, wo das Erdgas zum Aufheizen des Drehrohrofens 13 bzw. 17 verbrennt.

Die beim Beheizen des dritten Drehrohrofens 17 anfallende, etwa 1520°C heiße Abluft 31 der Heizungskammer, wird zu- 10 sätzlich den Heizungskammern des zweiten Drehrohrofens 13 zugeführt und heizt dort ergänzend zu dem gesteuert zugeführten und verbrennenden Erdgas 24 den zweiten Drehrohrofen 13 auf.

15 Die ungefähr 1200°C heiße Abluft 32 aus den Heizungskammern des zweiten Drehrohrofens 13 erwärmt dann ausschließlich den ersten Drehrohrofen 11 und wird dann als Abluft 22, wie bereits oben erwähnt, dem Wärmetauscher der Vorheizvorrich- tung 20 zugeführt.

20

Die als Prozeß- bzw. Spülgas dem ersten Drehrohrofen 11 zu- geleitete Heißluft 23 trägt die in dem ersten Drehrohrofen 11 aus den Staubpellets 10 ausdampfende Feuchtigkeit zu einer ersten Kühlvorrichtung 25. Dort wird die Heißluft rasch 25 abgekühlt und die Feuchtigkeit kondensiert.

Entsprechend wird das beim zweiten Drehrohrofen 13 als Heißluft 23 eintretende und mit Chlor-Alkali-Blei-Dampf beladene Spülgas 14 nach dem Austritt aus dem Drehrohrofen 13 einer zweiten Kühlvorrichtung 26 zugeführt. Das beim dritten Drehrohrofen 17 als Heißluft eintretende und nach dem Austritt die Zink-Fraktion 18 enthaltende Spülgas wird einer dritten Kühlvorrichtung 27 zugeleitet. In den Kühlvorrichtungen 25, 26 und 27 wird das Spülgas jeweils rasch abgekühlt, indem den 30 Kühlvorrichtungen 25, 26 bzw. 27 jeweils Frischluft 21 zugeführt wird. Die Kühlvorrichtungen können als indirekte oder direkte Kühlvorrichtungen ausgebildet sein. Im letzten bevor-

zugten Fall wird die Frischluft in den Spülgasstrom geleitet, wie dies in Fig. 2 dargestellt ist.

Wie bereits zu Fig. 1 dargelegt, werden die Pellets 10 zu-
5 nächst dem ersten Drehrohrofen 11 zugeführt, dort getrocknet und vorgewärmt. Die getrockneten und vorgewärmten Pellets 12 gelangen dann in den zweiten Drehrohrofen 13, in dem im we-
sentlichen Chlor, Alkali und Blei aus den Pellets 12 aus-
dampft. Die so aufbereiteten Pellets 15 werden schließlich in
10 den dritten Drehrohrofen 17 zusammen mit feinkörniger Kohle
16 eingebracht. Hier wird in der beschriebenen Weise die
Zink-Fraktion 18 und die Eisen-Fraktion 19 gebildet. Die Ei-
sen-Fraktion 19 wird in eine weitere Kühlvorrichtung 28 ein-
gebracht und dort unter Zuhilfenahme von Kühlwasser 29 indi-
15 rekt abgekühlt.

Die abgekühlte Eisen-Fraktion 30 wird dann dem Stahlwerks-
prozeß wieder zugeführt.

20 Durch die indirekte Beheizung der Drehrohröfen 11, 13 und 17 ist eine mehrfache Wärmeausnutzung und eine Wärmerückgewin-
nung möglich. Vorzugsweise werden im Heizkreislauf nur gas-
förmige Brennstoffe, die zu keiner Staubbelastung führen, wie Erdgas, eingesetzt. Durch die indirekte Beheizung werden die
25 Verunreinigungen der Prozeß- bzw. Spülgase im Drehrohrofen 11, 13 und 17 gering gehalten.

Durch dieses Verfahren kann weiterhin auf Zuschläge zur
Bildung von Schlacken, die entsorgt werden müßten, verzichtet
30 werden. Zudem kann das erfindungsgemäße Verfahren in
kompakten kleinen Einheiten betrieben werden. Es eignet sich
vor allem für eine dezentrale Aufbereitung des Hütten-
werksstaubes in jedem Stahlwerk, wodurch Transportkosten
nahezu entfallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Blei und Zink aus Hüttenwerksstaub, insbesondere aus Elektroofenstaub, bei dem
5 das zu behandelnde Material einem zweiten Ofen (13) zugeführt, hier durch thermische Behandlung die Bleikomponente verdampft, diese mittels eines Spülgasstromes aus dem Ofen entfernt und der mit der Bleikomponente beladene Spülgasstrom abgekühlt und gefiltert wird,
10 dann das zinkhaltige Restmaterial in einem dritten Ofen (17) unter reduzierenden Bedingungen thermisch behandelt, hierbei Zinkoxid unter Bildung von Zinkdämpfen reduziert, die Zinkkomponente mittels eines Spülgasstromes aus dem Ofen entfernt und der mit der Zinkkomponente beladene Spülgasstrom
15 abgekühlt und gefiltert wird,
dadurch *gekennzeichnet*,
daß bei Einsatz eines Hüttenstaubs, der Blei-Alkaliverbindungen oder Bleichloride enthält, das zu behandelnde Material im zweiten Ofen (13) nur bis zum Verdampfen der Blei-
20 alkaliverbindungen bzw. Bleichloride erhitzt wird und diese mit dem Spülgasstrom ausgetragen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch *gekennzeichnet*, daß das zinkhaltige Restmaterial im dritten Ofen (17) vermischt mit einem körnigen oder staubförmigen Reduktionsmittel, insbesondere Kohle, thermisch behandelt und oberhalb des Restmaterial-Reduktionsmittelgemisches eine sauerstoffhaltigen Atmosphäre aufrecht erhalten wird, in der das verdampfte Zink zu Zinkoxid oxidiert und dieses mit dem
30 Spülgasstrom ausgetragen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch *gekennzeichnet*, daß das zu behandelnde Material vor dem Einbringen in den zweiten Ofen (13) in einem ersten Ofen
35 (11) vorgewärmt und getrocknet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hüttenwerksstaub vor dem Einbringen in den zweiten bzw. ersten Ofen (13 bzw. 11) pelletisiert wird.

5

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Material in wenigstens einem der Öfen (13, 17, 11) über Heizkammern indirekt beheizt wird.

10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Material bei der thermischen Behandlung der einzelnen Stufen in wenigstens einem Drehrohrofen (11, 13, 17) umgewälzt wird.

15

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensstufen mit Temperaturen oberhalb von 700° C das Umwälzen des Materials in einem keramischen Drehrohr eines Drehrohrofens (13, 17) erfolgt.

20

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensstufen mit einer Temperatur unterhalb 700° C das Umwälzen des Materials in einem metallischen Drehrohr eines Drehrohrofens (11) erfolgt.

25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungstemperatur im zweiten Ofen zwischen 900° C und 1100° C liegt.

30

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungszeit im zweiten Ofen (13) bei einer halben Stunde bis eineinhalb Stunden liegt.

35

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungstem-

peratur im dritten Ofen (17) zwischen 1100°C und 1400°C liegt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, da-
5 durch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Behandlungszeit im dritten Ofen bei einer halben Stunde bis zwei Stunden liegt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, da-
10 durch g e k e n n z e i c h n e t, daß wenigstens einem der Öfen (11, 13, 17) erwärmtes Spülgas, insbesondere Heißluft (23), zugeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch g e k e n n-
15 z e i c h n e t, daß das Spülgas mittels eines indirekten Wärmetauschers (20) durch die heiße Abluft einer Heizkammer eines Ofens (11) erwärmt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, da-
20 durch g e k e n n z e i c h n e t, daß die heiße Verbrennungsabluft aus den Heizkammern des dritten Ofens (17) den Heizkammern des zweiten und/oder ersten Ofens (13 bzw. 11) als Heizgas zugeführt wird.

25 16. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch g e k e n n-
z e i c h n e t, daß die heiße Verbrennungsabluft aus den Heizkammern des zweiten Ofens (13) den Heizkammern des ersten Ofens (11) als Heizgas zugeführt wird.

30 17. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 16, enthaltend

einen zweiten und einen dritten Ofen (13, 17), die jeweils eine über Heizkammern indirekt beheizbare Behandlungskammer mit einem Materialeinlaß und einem Materialauslaß für 35 das zu behandelnde Material sowie mit einem Gaseinlaß und einem Gasauslaß für ein Spülgas aufweisen,

bei der ferner der Materialauslaß der Heizkammer des zweiten Ofens (13) mit dem Materialeinlaß des dritten Ofens (17) in Verbindung steht, dadurch ~~g e k e n n z e i c h-~~
~~n e t, daß~~

5 die Abgasöffnung der Heizkammer des dritten Ofens (17) mit einem Gaseinlaß in die Heizkammer des zweiten Ofens (13) in Verbindung steht.

18. Anlage nach Anpruch 17, dadurch ~~g e k e n n-~~
10 ~~z e i c h n e t, daß~~

die Öfen (13, 17) als Drehrohröfen mit einem Keramikrohr als Drehrohr ausgebildet sind.

1 / 2

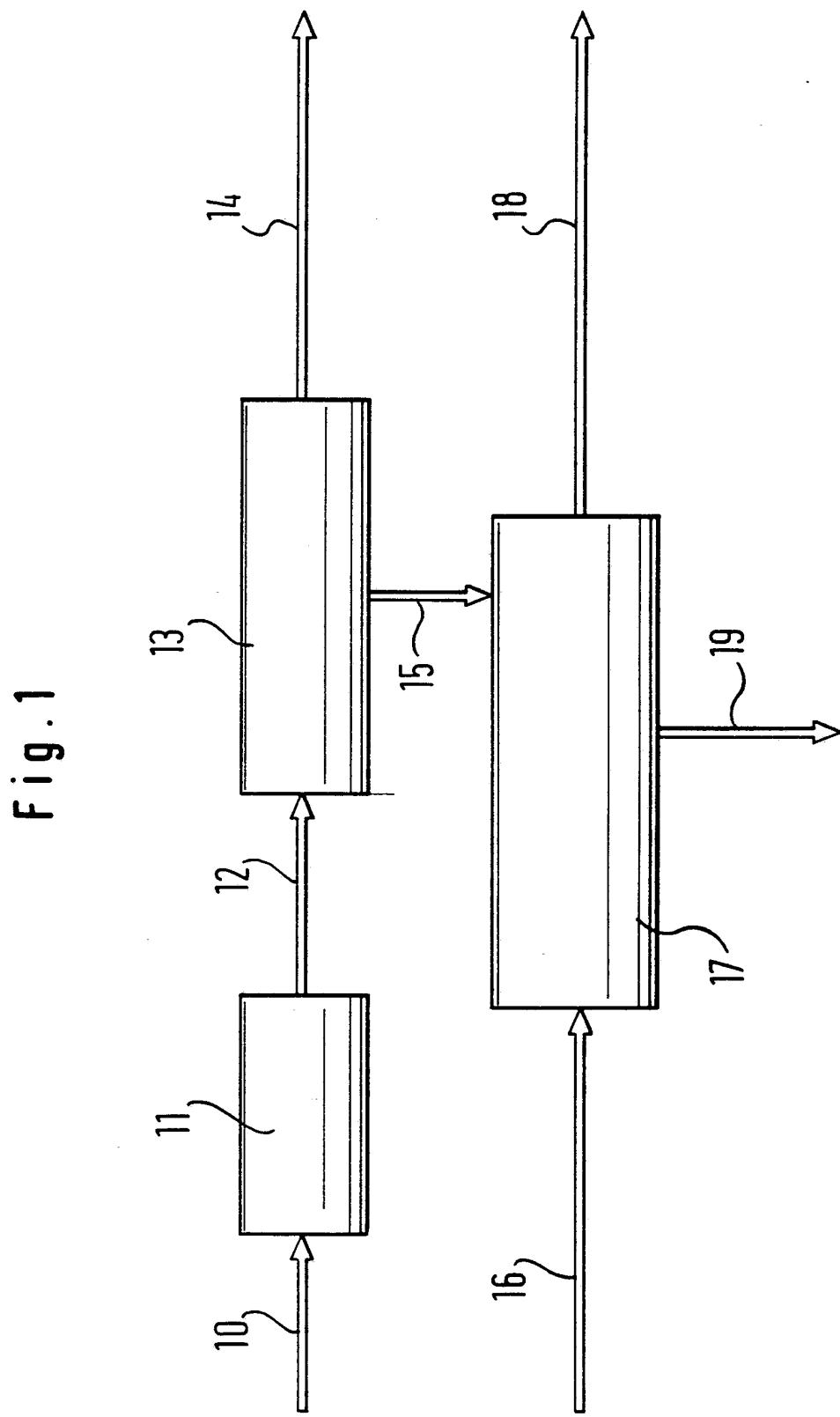
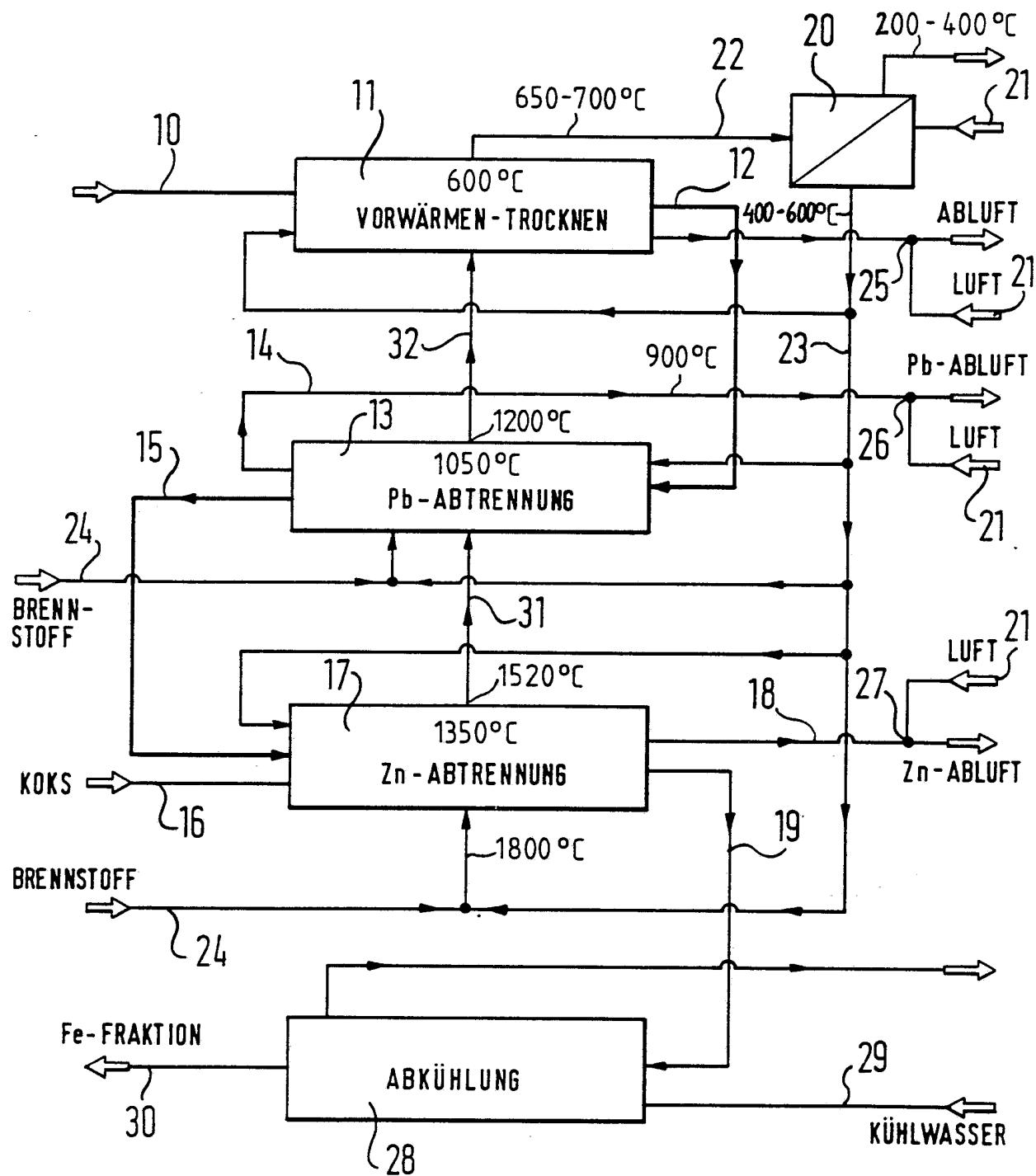


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP93/00747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁵ : C22B 7/02; C22B 13/02; C22B 19/04; C22B 19/34
C22B 1/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁵ : C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 4673431 (BRICMONT) 16 June 1987	1-4, 9, 11
A	see claims 1-3, 7-16, 19, 22	17
X	DE, A, 3427631 (MITOMO METAL MINING CO, LTD) 14 February 85	17
A	see claims; figure	5, 6, 11-13
A	---	1
A	DATABASE WPI Week 26, 1988 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-179879 & JP, A, 63117911 (INAZAKI) 21 May 1988 see abstract	
A	---	
A	EP, A, 0176499 (VOEST-ALPINE AG) 2 April 1986 see page 5, line 34 - page 6, line 32 see page 2, line 32 - page 4, line 15; claims; figure	5-8, 13, 14, 18

		./.

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 July 1993 (07.07.93)

Date of mailing of the international search report

20 July 1993 (20.07.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP93/00747

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE, A, 3131898 (NIPPON KOKAN K.K.) 15 April 1982</p> <p>-----</p>	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9300747
SA 72097

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 07/07/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4673431	16-06-87	DE-A-	3705787	01-09-88
		FR-A-	2612797	30-09-88
		GB-A-	2201666	07-09-88
		JP-A-	63205191	24-08-88
DE-A-3427631	14-02-85	JP-C-	1329221	30-07-86
		JP-A-	60029430	14-02-85
		JP-B-	60053090	22-11-85
		CA-A-	1222140	26-05-87
		US-A-	4525208	25-06-85
EP-A-0176499	02-04-86	AT-A-	380901	25-07-86
		DE-A-	3561402	18-02-88
DE-A-3131898	15-04-82	JP-C-	1150638	14-06-83
		JP-A-	57035644	26-02-82
		JP-B-	57044737	22-09-82
		CA-A-	1169662	26-06-84
		US-A-	4396424	02-08-83

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00747

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C22B7/02; C22B13/02; C22B19/04; C22B19/34
C22B1/24

II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierte Mindestpräzisierung⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C22B

Recherchierte nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	US,A,4 673 431 (BRICMONT) 16. Juni 1987	1-4,9,11
A	siehe Ansprüche 1-3,7-16,19,22 ---	17
X	DE,A,3 427 631 (SUMITOMO METAL MINING CO, LTD) 14. Februar 1985	17
A	siehe Ansprüche; Abbildung ---	5,6, 11-13
A	DATABASE WPI Week 26, 1988 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-179879 & JP,A,63 117 911 (INAZAKI) 21. Mai 1988 siehe Zusammenfassung ---	1 -/-

⁶ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:^{"A"} Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist^{"E"} älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist^{"L"} Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)^{"O"} Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht^{"P"} Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist^{"T"} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist^{"X"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden^{"Y"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist^{"Z"} Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 07.JULI 1993	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 20.07.93
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevoilichtigten Bediensteten WITTBLAD U.A.

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 176 499 (VOEST-ALPINE AG) 2. April 1986 siehe Seite 5, Zeile 34 - Seite 6, Zeile 32 siehe Seite 2, Zeile 32 - Seite 4, Zeile 15; Ansprüche; Abbildung ---	5-8,13, 14,18
A	DE,A,3 131 898 (NIPPON KOKAN K.K.) 15. April 1982 -----	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

**EP 9300747
SA 72097**

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

**Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.**

07/07/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-4673431	16-06-87	DE-A-	3705787	01-09-88
		FR-A-	2612797	30-09-88
		GB-A-	2201666	07-09-88
		JP-A-	63205191	24-08-88
DE-A-3427631	14-02-85	JP-C-	1329221	30-07-86
		JP-A-	60029430	14-02-85
		JP-B-	60053090	22-11-85
		CA-A-	1222140	26-05-87
		US-A-	4525208	25-06-85
EP-A-0176499	02-04-86	AT-A-	380901	25-07-86
		DE-A-	3561402	18-02-88
DE-A-3131898	15-04-82	JP-C-	1150638	14-06-83
		JP-A-	57035644	26-02-82
		JP-B-	57044737	22-09-82
		CA-A-	1169662	26-06-84
		US-A-	4396424	02-08-83